Beitrag

zu den

Reaktionen der Säurechloride.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Karl Kieffer
aus Frankenthal (Pfalz).

Erlangen 1894.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. E. Beckmann.

Meiner teueren Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0229

Durch folgeweise Behandlung des gewöhnlichen Benzaldoxims mit gasförmiger Salzsäure und kohlensaurem Natron gelang es E. Beckmann[1]) vor mehreren Jahren einen dem Benzaldoxim isomeren Körper darzustellen. Denselben hielt E. Beckmann ursprünglich für strukturverschieden von dem gewöhnlichen Benzaldoxim, da es ihm gelang, aus dem α Oxim einen Benzyläther $C_6H_5 - CH = NOC_7H_7$ und aus dem β Oxim einen strukturverschiedenen Aether $C_6H_5 - \underset{\diagdown\, O\, \diagup}{CH - NC_7H_7}$ zu erhalten.[2])

Später durch Hantzsch und Hoffmann[3]) ausgeführte Versuche mit den Acetylderivaten dieser isomeren Aldoxime haben ergeben, dass die Acetylderivate der β Oxime schon durch Spuren gasförmiger Salzsäure, Acetylchlorid u. s. f. bei gewöhnlicher Temperatur in die Acetylderivate der α Oxime umgewandelt werden, ferner dass die Acetylderivate der α und β Aldoxime durch Natron und Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt in die ursprünglichen α und β Oxime zurückverwandelt werden.

Aus diesem gleichartigen Verhalten der α und β Oximderivaten bei der Verseifung und dem leichten Uebergange von β in α Acetylaldoxim hat Hantzsch auf eine räumliche Isomerie der Aldoxime geschlossen, indem er annimmt, dass die Abweichungen, welche dieselben in chemischer Beziehung von einander zeigen, bedingt ist, durch eine räumliche Nachbarschaft der in Reaktion tretenden Gruppen.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2766. 22, 429.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 617.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 13.

Nach der Theorie von Hantzsch und Werner werden die Aldoxime von der allgemeinen Formel R—CH=NOH eingeteilt in:

R—C—H	R—C—H
‖	‖
N—OH	OH—N
Synaldoxime	Antialdoxime.

Entsprechend diesen Formeln ist die Beständigkeit der Antialdoxime eine relativ grössere, als die der Synaldoxime, bei welchen die Hydroxylgruppe direkt beim Aldehydwasserstoff steht.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche werden zeigen, dass die Beständigkeit der Aldoxime wesentlich abhängig ist von der Natur des Radikals R, indem es gelang, Derivate von Antialdoximen darzustellen, die sich spontan zersetzten, und von einigen Aldoximen Derivate überhaupt nicht zu erhalten waren.

Zur Umlagerung des Benzophenonoxims in Essigsäure.

Durch Behandlung von Benzophenonoxim in salzsäurehaltiger Essigsäure wird dasselbe, wie E. Beckmann bereits mitgeteilt hat, [1]) in Benzanilid umgelagert.

Dabei war früher schon aufgefallen, dass, wenn Benzophenonoxim in einer mit Salzsäure gesättigten Mischung von 2 Teilen Eisessig und 4 Teilen Essigsäureanhydrid in geschlossenem Rohre eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde, nach dem Erkalten der Röhre der Inhalt derselben vollkommen klar geblieben war, dagegen, wenn der Versuch unter Weglassung des Anhydrids wiederholt wurde, der Inhalt der Röhre nicht klar war, sondern ein fünftel Raumteil desselben mit kleinen glänzenden Blättchen belegt war.

Dieser ausgeschiedene Körper war bisher nicht näher beachtet worden. Da es jedoch interessant erschien zu sehen, in welchen Phasen der Prozess verläuft, so wurde die ausgeschiedene Krystallmasse einer näheren Untersuchung unter-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2581.

zogen. Durch Filtrieren wurden die Krystalle von der Flüssigkeit getrennt, auf Thon gebracht, mit Petroläther gewaschen.

Sie waren leicht löslich in Wasser. Auf Zusatz von Silbernitratlösung entstand ein weisser, käsiger Niederschlag, der in Ammoniak löslich war, durch Salpetersäure wieder gefällt wurde.

Die wässerige Lösung reducierte alkalisches Kupfersulfat schon in der Kälte. Eine Eigenschaft, die dem Oxim nicht zukommt, wohl aber dem Hydroxylamin, und, dass sich in diesem Falle Hydroxylaminchlorhydrat ausgeschieden hatte, ging noch weiter daraus hervor, dass in dem Filtrate Benzophenon nachgewiesen werden konnte.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit Wasser aufgenommen und Wasserdämpfe durchgeleitet. Das milchig getrübte Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb Benzophenon (Sm.-P. 48°) zurück. Der in dem Kolben zurückgebliebene, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Körper hatte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aether den Schmelzpunkt 159° und blieb derselbe konstant beim Zusammenschmelzen mit Benzanilid.

Eine Umlagerung in das Anilid war also hier auch eingetreten. Auffallend ist indess, dass das erste Mal der Prozess vollkommen glatt verläuft, während beim Weglassen von Essigsäureanhydrid eine Ausscheidung von Hydroxylaminchlorhydrat erfolgt.

Säurederivate von Aldoximen und Ketoximen.

In der nun folgenden Abhandlung wurden mit Hilfe von Säurechloriden Säurederivate von Syn- und Antialdoximen und Ketoximen dargestellt und dieselben in ihrem Verhalten gegen Natriumalkoholat und Salzsäure geprüft.

I. Benzoylderivate.

a) Benzoylbenzophenonoxim.

Eine Lösung von 1 gr Benzophenonoxim in hinreichender Menge Natronlauge wurde mit der berechneten Menge Benzoylchlorid tüchtig geschüttelt. Der nach kurzer Zeit ausgeschiedene feste Körper wurde auf einem Filter gesammelt, zunächst mit Wasser gewaschen und getrocknet, in einer Mischung von einem Teile Benzol und drei Teilen Aether gelöst. Um den letzten Rest anhaftenden Wassers zu entfernen, wurde die Lösung mit geglühtem Natriumsulfat ausgeschüttelt, darauf in eine Krystallisationsschale filtriert, die Flüssigkeit verdunsten gelassen.

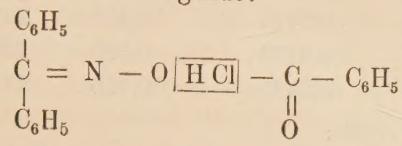
Die erhaltenen Krystalle wurden auf Thon gebracht und mit Petroläther gewaschen, um das anhaftende Benzoylchlorid zu entfernen. Nach dem Umkrystallisieren wurden sie einen halben Tag im evacuierten Exsiccator aufbewahrt, bis dass der letzte Rest anhaftenden Benzoylchlorids verschwunden war.

Der Körper krystallisierte in Nadeln, war leicht löslich in Benzol, Toluol und Alkohol, schwieriger in Aether und Petroläther.

Den Schmelzpunkt hatte er bei 101°.

Durch 10%ige Natronlauge wurde er in der Kälte nicht verseift.

Die Formel ist folgende:



Molekulargewichtsbestimmung

in Benzol		Gefriermethode.		
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erniedr.	beob.	ber.
15,12 gr	0,2386	0,26	303	
„	0,45	0,514	289	301
„	0,5758	0,764	241	

Die Analyse ergab:

0,2396 gr. Substanz gaben 9,7 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 738 mm Druck.

Berechnet für $(C_6H_5)_2\ CNO_2\ CC_6H_5$

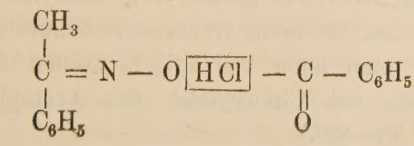
	berechnet	gefunden
N =	4,65	4,62.

b) Benzoylacetophenonoxim.

Die Darstellung des Benzoylacetophenonoxims geschah analog dem oben beschriebenen Benzoylbenzophenonoxim. Das aus der alkalischen Lösung erhaltene Rohprodukt wurde, aus einer Mischung von einem Teile Benzol und drei Teilen Aether umkrystallisiert, in Nadeln erhalten vom Schmelzpunkte 95°.

Durch 10%ige Natronlauge wurde der Körper in der Kälte nicht verseift.

Die Formel wird sein:



Molekulargewichts-Bestimmung

in Benzol		Gefriermethode		
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erniedr.	beob.	ber.
15,1 gr	0,3175	0,455	231	
„	0,4174	0,595	232	239
„	0,5135	0,725	234	

Die Analyse ergab:

0,2955 gr Substanz gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 734 mm Druck.

Berechnet für $CH_3C_6H_5CNO_2CC_6H_5$

berechnet:	gefunden:
N = 5,85	5,81.

Verhalten obiger Benzoylderivate gegen Natriumalkoholat.

Etwa ein Decigramm Benzoylacetophenonoxim wurde in der hinreichenden Menge Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der theoretischen Menge Natriumalkoholat versetzt. Nach zweistündigem Stehen wurde mit etwas Wasser verdünnt und Kohlensäure eingeleitet. Darauf wurde mit viel Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben lange Nadeln vom Schmelzpunkte 59°. Da der Schmelzpunkt beim Zusammenschmelzen mit Acetophenonoxim konstant blieb, war es unzweifelhaft erwiesen, dass die erhaltenen Nadeln Acetophenonoxim waren.

Aus einer Lösung von Benzoylbenzophenonoxim und benzoyliertem Benzantialdoxim wurde nach derselben Methode mit Natriumalkoholat Benzophenonoxim bezw. Benzaldoxim erhalten.

Verhalten gegen Salzsäure in ätherischer Lösung.

Wird in die ätherische Lösung von benzoyliertem Acetophenonoxim bis zur Sättigung trockene Salzsäure eingeleitet, so bleibt, wenn man nach viertägigem Stehen den Aether verdunsten lässt, das Chlorhydrat des Acetophenonoxims zurück (Sm.-P. 75—82°.)

Wird dasselbe in einen Scheidetrichter gebracht, in dem wässerige Natriumcarbonatlösung mit Aether überschichtet ist, so löst sich das Chlorhydrat unter Entwicklung von Kohlensäure, und nach dem Verdunsten des Aethers wird Acetophenonoxim rein zurück erhalten.

Aus dem benzoylierten Benzophenonoxim wird bei derselben Behandlungsweise das Chlorhydrat des Benzophenonoxims, (Sm.-P. 125°), erhalten, das mit Natriumcarbonat gespalten, gleichfalls das Oxim zurückgiebt.

Benzoyliertes Benzantialdoxim lieferte kein Chlorhydrat, sondern beim Verdunsten des Aethers und der Salzsäure blieben einige ölige Tropfen zurück, die mit Hydroxylamin und Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung in Benzenylamidoxim (Sm.-P. 79°) übergeführt werden konnten, sich somit als Benzonitril erwiesen.

II. Acetylderivate.

Acetylbenzophenonoxim.

Benzophenonoxim wurde nach Spiegler[1]) mit Acetylchlorid behandelt behufs Darstellung des Acetats. Es trat beim Eintragen des Oxims in das Chlorid heftige Reaktion ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löste sich alles vollständig auf, aber schon nach kurzer Zeit begannen sich Krystalle zu bilden, die sich rasch über die ganze Flüssigkeit hin verbreiteten. Die Krystalle hatten den Schmelzpunkt 159° und blieb derselbe konstant, als die Substanz mit Benzanilid zusammen geschmolzen wurde.

Um die Bildung von Benzanilid zu vermeiden, wurde die Verbindung auf kaltem Wege darzustellen versucht.

In gutgekühltes Acetylchlorid wurde das Oxim in kleinen Portionen eingetragen. Es trat etwas Reaktion ein, doch konnte ein reines Präparat von dem angegebenen Schmelzpunkt 55° nicht erhalten werden.

Nun wurde versucht, das Acetylderivat darzustellen, wie E. Beckmann das Acetylacetophenonoxim dargestellt hat[2]).

1) Jahresber. über die Fortschr. d. Chem. 1884. 205.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2584.

Benzophenonoxim wurde mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, auf dem Wasserbade sechs Stunden lang erwärmt. Der Inhalt des Kolbens alsdann in kaltes Wasser gegossen. Es schied sich ein Oel ab, das nach einiger Zeit erstarrte. Die so erhaltene Krystallmasse wurde gesammelt, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert.

Es krystallisierte in rhombischen Prismen ein Körper aus, der den Schmelzpunkt 69—70° hatte.

Molekulargewichtsbestimmung

in Benzol		Gefriermethode		
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erniedr.	beob.	ber.
15,16 gr	0,1717	0,255	222	
„	0,2480	0,36	227	239
„	0,3419	0,495	227	

Die Analyse ergab:

0,3113 Substanz gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 733 mm Druck.

Berechnet für $(C_6H_5)_2CNOOCCH_3$

	berechnet	gefunden.
N =	5,85	5,88.

Verhalten gegen Natriumalkoholat.

Acetylacetophenonoxim und das oben beschriebene Acetylbenzophenonoxim wurden in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat versetzt, eine Stunde bei Seite gestellt. Darauf wurde mit etwas Wasser verdünnt, bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet. Endlich wurde viel Wasser zugefügt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurden die den angewandten Acetylderivaten entsprechenden Oxime erhalten.

Verhalten gegen Salzsäure in ätherischer Lösung.

In ätherischer Lösung mit trockener Salzsäure gesättigt, bildeten sich die Chlorhydrate, aus denen mit Natriumcarbonatlösung die ursprünglichen Oxime abgespalten wurden.

III. Phenylsulfonderivate.

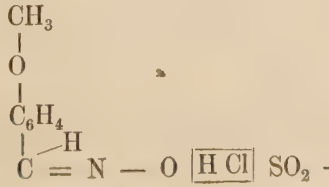
a) Phenylsulfonanisantialdoxim.

Zur Darstellung des Phenylsulfonderivates des Anisaldoxims, wurde in einem geräumigen Kolben 1 gr Anisaldoxim in 25 gr 10 % Natronlauge ohne Anwendung von Wärme gelöst und der Lösung 15 Tropfen Phenylsulfochlorid zugesetzt. Der Kolben wurde mit einem Korkstopfen wohl verschlossen und tüchtig geschüttelt. Die Flüssigkeit trübte sich anfangs und erwärmte sich wenig. Nach ungefähr zwei Minuten langem Schütteln war sie klar geworden. Der Geruch nach Phenylsulfochlorid war verschwunden, dagegen roch die Flüssigkeit jetzt nach Nitril und eine weisse, feste, körnige Masse hatte sich teils am Boden abgesetzt, teils schwamm sie oben auf. Dieselbe wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, bis die Waschwasser keine alkalische Reaktion mehr zeigten. Alsdann wurde die Masse auf Thon rasch getrocknet und in einer Mischung von vier Teilen Aether und einem Teil Benzol gelöst. Der letzte Rest anhaftenden Wassers wurde durch Schütteln der Lösung mit geglühtem Natriumsulfat entfernt. Darauf wurde die Lösung in eine Krystallisationsschale filtriert, sich selbst überlassen. Es krystallisierten aus der Flüssigkeit farblose Rhomboeder, die, durch Umkrystallisieren aus Aether gereinigt, den Schmelzpunkt 101° hatten.

Die Ausbeute betrug 0,7 gr.

Der Körper war leicht löslich in Benzol, Aceton, Toluol, Xylol und Alkohol, schwieriger in Aether und Petroläther.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Molekulargewichtsbestimmung

in Benzol		Gefriermethode		
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erniedr.	beob.	ber.
15,1 gr	0,1637	0,195	278	
„	0,2563	0,3	282	291
„	0,3602	0,41	290	

Die Analyse ergab:

0,2669 Substanz gaben 12,5 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 728 mm Druck.

0,3511 Substanz verbrannten zu 0,1423 Wasser und 0,7426 Kohlendioxyd.

0,5428 Substanz gaben 0,4141 schwefelsaures Baryum.

Berechnet für $CH_3OC_6H_4CHNOSO_2C_6H_5$

	berechnet	gefunden
C =	57,70	57,67
H =	4,45	4,5
N =	4,81	5,2
S =	10,99	10,48.

Durch 10prozentige Natronlauge wurde der Körper schon in der Kälte rasch verseift.

Im Schmelzröhrchen auf 103° erhitzt, bräunte sich derselbe und zersetzte sich etwas höher erhitzt mit grosser Heftigkeit.

Beim Liegen an der Luft und auch beim Aufbewahren in geschlossenem Glase zersetzte er sich sehr bald. Schon am zweiten Tage begann er sich gelb zu färben, ballte sich dann zusammen und zerfloss endlich zu einer braunen Flüssigkeit, aus der grosse, gelbe Nadeln auskrystallisierten. Diese durch freiwillige Zersetzung erhaltene Masse wurde mit etwas Petroläther übergossen. Es lösten sich die gelben Nadeln leicht auf. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt, zeigten sie den Schmelzpunkt bei 57°, denselben des Anisnitrils.

Der Rückstand, welcher stark sauer reagierte, wurde mit Wasser aufgenommen, mit Barytwasser neutralisiert und, nachdem durch Einleiten von Kohlensäure und Abfiltrieren

des entstandenen Niederschlags der überschüssige Baryt entfernt war, wurde die Flüssigkeit, damit sie langsam eindunste, an einen warmen, staubfreien Ort bei Seite gesetzt.

Es krystallisierten farblose, viereckige Blättchen aus, die sich als phenylsulfonsaures Baryum erwiesen; denn die quantitative Bestimmung des Baryums ergab:

0,5425 gr des Salzes, im Platintiegel mit concentrierter Schwefelsäure abgeraucht, lieferten 0,2595 schwefelsaures Baryum.

Die hier beobachtete spontane Zersetzung des Phenylsulfonanisantialdoxims ist eine höchst auffallende Erscheinung, die auch bei sämtlichen im nachfolgenden beschriebenen Derivaten des Phenylsulfochlorids in mehr oder minder starkem Maasse beobachtet wurde und welche wohl als die Folge katalytischer Wirkungen aufzufassen ist.

b) Phenylsulfonbenzantialdoxim.

In analoger Weise wurde das Phenylsulfochlorid auf Benzaldoxim einwirken gelassen. In demselben Mengenverhältnissen wurde Benzaldoxim in Natronlauge gelöst und mit Phenylsulfochlorid versetzt.

Die Reaktion trat sehr rasch und heftig ein. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark. Der Geruch nach Phenylsulfochlorid war sehr bald verschwunden, dagegen derjenige nach Benzonitril in heftigem Masse aufgetreten und nur eine geringe Menge eines körnigen Niederschlags hatte sich abgeschieden.

Da auch dieser Körper schon in der Kälte durch 10 prozentige Natronlauge verseift wurde, so ward für die Folge die Natronlauge mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nur zehn Tropfen Phenylsulfochlorid zugesetzt; gleichzeitig wurde beim Schütteln der Kolben von kaltem Wasser bespülen gelassen. Dadurch wurde eine bei weitem bessere Ausbeute erzielt.

Nachdem der Körper gewaschen und getrocknet war, wurde er umkrystallisiert.

Aus Benzol krystallisierte er in farblosen, stark lichtbrechenden Rhomboedern, aus Aether in feinen Nadeln.

Leicht löslich war er in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, Alkohol und Aether, schwieriger in Petroläther.

Der Schmelzpunkt lag bei 62°, bei 90° färbte sich die Flüssigkeit im Schmelzröhrchen braun und zersezte sich höher erhitzt mit grosser Heftigkeit.

Auch nach völliger Reinigung hielt er sich nur wenige Tage, zersetzte sich wesentlich rascher wie Phenylsulfonanisantialdoxim, indem er zu einer braunen Flüssigkeit zerfloss.

Dem Körper kommt folgende Formel zu:

Molekulargewichtsbestimmung

in Benzol		Gefriermethode		
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erniedr.	beob.	ber.
15,2 gr	0,0701	0,095	242	
„	0,1428	0,18	260	261
„	0,2238	0,265	277	

Die Analyse ergab:

0,1299 Substanz gaben 6,8 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 746 mm Druck.

0,1407 Substanz verbrannten zu 0,05585 Wasser und 0,3072 Kohlensäure.

0,5025 Substanz gaben 0,4405 schwefelsauren Baryt.

Berechnet für $C_6H_5CHNOSO_2C_6H_5$

	berechnet	gefunden
C =	59,77	59,54
H =	4,21	4,41
N =	5,36	5,88
S =	12,26	12,04.

Die durch freiwillige Zersetzung des Körpers erhaltene Flüssigkeit wurde mit Wasser aufgenommen, in einen Scheidetrichter gebracht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben einige ölige Tropfen von Benzonitril, die zur Identifizierung in Benzenylamidoxim,

(Sm.-P. 79°), übergeführt wurden. Die wässerige Lösung wurde mit Barytwasser versetzt, der überschüssige Baryt als kohlensaurer Baryt entfernt und die Flüssigkeit zur freiwilligen Verdunstung bei Seite gesetzt. Es krystallisierte phenylsulfonsaures Baryum aus, in den charakteristischen viereckigen Blättchen.

Analog diesen beiden Verbindungen wurde versucht, die Phenylsulfonderivate anderer Aldoxime darzustellen.

Bei der Einwirkung von Phenylsulfochlorid auf eine alkalische Lösung von Furfuraldoxim konnte eine feste Ausscheidung nicht erhalten werden, obwohl der Versuch in kleinen Mengen und unter starker Kühlung ausgeführt wurde. Die Flüssigkeit erwärmte sich sehr rasch und roch nach beendeter Reaktion stark nach Furfurnitril.

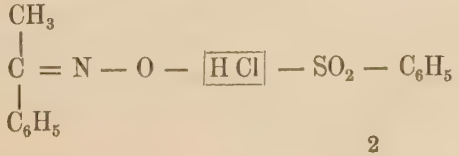
Dasselbe war der Fall mit Salicylaldoxim und Campheroxim.

c) Phenylsulfonacetophenonoxim.

Eine Lösung von 1 gr Acetophenonoxim in 25 gr zehnprozentiger Natronlauge wurde mit einigen, etwa 15 Tropfen Phenylsulfochlorid zusammengeschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmte sich wenig und nach etwa drei Minuten langem Schütteln schied sich eine körnige Masse ab. Dieselbe wurde, nachdem sie vom Alkali befreit und getrocknet war, aus einer Mischung von gleichen Teilen Aether und Petroläther umkrystallisiert in feinen, leichten, weissen Nadeln erhalten. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt bei 68°, waren leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwieriger in Petroläther.

Da sich der Körper jedesmal schon nach sehr kurzer Zeit zersetzte, so mussten die zur Analyse nötigen Mengen stets frisch bereitet werden.

Dem Körper kommt folgende Formel zu:



Molekulargewichtsbestimmung

in Eisessig		Gefriermethode		
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erniedr.	beob.	ber.
15,05 gr	0,1191	0,13	239	
„	0,2791	0,285	254	275
„	0,4291	0,42	264	

Die Analyse ergab:

0,1626 Substanz gaben 7,5 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 733 mm Druck.

0,1262 Substanz verbrannten zu 0,059 Wasser und 0,2821 Kohlensäure.

0,615 Substanz lieferten 0,4979 schwefelsauren Baryt.

Berechnet für $C_6H_5CH_3CNOSO_2C_6H_5$

berechnet	gefunden
C = 61,09	60,97
H = 4,72	5,19
N = 5,09	5,00
S = 11,50	11,10.

Das Zersetzungsprodukt war anfangs ein klares Oel, aus dem nach einem Tage grosse, lange Nadeln auszukrystallisieren begannen. Zum Nachweis der einzelnen Bestandteile desselben wurde mit Wasser aufgenommen und in einem Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben lange Nadeln zurück, die den Schmelzpunkt bei 114° hatten. Mit Acetanilid zusammengeschmolzen, blieb der Schmelzpunkt konstant. Aus der wässerigen Lösung krystallisierte, nachdem sie folgeweise mit Barytwasser und Kohlensäure behandelt war, beim Eindunsten phenylsulfonsaures Baryum aus.

d) Phenylsulfonbenzophenonoxim.

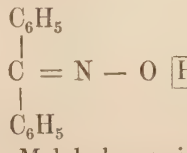
Benzophenonoxim musste längere Zeit in alkalischer Lösung mit Phenylsulfochlorid geschüttelt werden, bis die Ausscheidung eines festen Körpers erfolgte.

Derselbe war leicht löslich in Alcohol, Benzol, Aceton, Phenol, Eisessig, schwieriger in Aether und Petroläther.

Aus Aether krystallisierte er in feinen Nadeln, aus Aceton in Rhomboedern.

Den Schmelzpunkt hatte er bei 87° und erwies er sich wesentlich haltbarer als alle vorher beschriebenen Derivate des Phenylsulfochlorids.

Der Vorgang bei der Darstellung erklärt sich durch folgende Formel:



Molekulargewichtsbestimmung.

in Phenol		Gefriermethode		
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erniedr.	beob.	ber.
14,33 gr	0,1803	0,38	232	
„	0,3305	0,67	241	337
„	0,562	1,12	245.	

Das viel zu niedrig gefundene Molekulargewicht gab Veranlassung, die Phenollösung näher zu untersuchen und wurde, nachdem das Phenol durch Wasserdampf abdestilliert war, in der zurückgebliebenen wässerigen Lösung ein Körper gefunden, der in Aether aufgenommen und umkrystallisiert den Schmelzpunkt bei 159° hatte. Mit Benzanilid zusammengeschmolzen blieb der Schmelzpunkt konstant.

Der Körper war in Phenollösung verseift und umgelagert worden.

Darauf wurde die Molekulargewichtsbestimmung in Aceton nach der Siedemethode versucht und zwar mit folgendem Resultate.

Molekulargewichtsbestimmung.

in Aceton		Siedemethode		
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erhöhung	beob.	ber.
15,45 gr	0,1966	0,065	327	
„	0,3414	0,130	284	337
„	0,4965	0,210	255	

Die Analyse ergab:

0,1633 Substanz gaben 6 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 730 mm Druck.

0,3226 Substanz verbrannten zu 0,1346 Wasser und 0,7909 Kohlensäure.

0,2405 Substanz gaben 0,167 schwefelsauren Baryt.

Berechnet für $(C_6H_5)_2CNOSO_2C_6H_5$

	berechnet	gefunden
C =	67,65	67,45
H =	4,45	4,61
N =	4,15	4,21
S =	9,58	9,68.

Die Zersetzungsprodukte wurden, wie bei Phenylsulfonacetophenonoxim angegeben, studiert. Sie bestanden aus Benzanilid und Phenylsulfonsäure.

e) Phenylsulfonanissynaldoxim.

Anissynaldoxim gab in alkalischer Lösung mit Phenylsulfochlorid geschüttelt eine heftige Reaktion. Die Flüssigkeit erwärmte sich heftig, roch stark nach Anisnitril und zeigte nur eine geringe Menge eines körnigen, hellgelb gefärbten Körpers. Derselbe wurde gewaschen und auf Thon getrocknet, mit etwas Petroläther übergossen. Dabei löste sich das oberflächlich anhaftende Nitril und der Körper erschien dann vollkommen weiss.

Aus Aceton umkrystallisiert, wurde er in feinen Nadeln erhalten, die bei 106° zu einer braunen Flüssigkeit schmolzen.

Der Körper löste sich leicht in Alcohol, Aether, Aceton, Benzol, schwer in Petroläther.

Molekulargewichtsbestimmung.

in Benzol		Gefriermethode		
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erniedr.	beob.	ber.
13,05 gr	0,0949	0,145	249	291.
„	0,2054	0,28	281	

Die Analyse ergab:

0,2183 Substanz verbrannten zu 0,0903 Wasser und 0,4602 Kohlensäure.

0,1605 Substanz gaben 7 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 741 mm Druck.

0,2315 Substanz gaben 0,1921 schwefelsaures Baryum.

Berechnet für $OCH_3C_6H_4CHNOSO_2C_6H_5$

	berechnet	gefunden
C =	57,7	57,48
H =	4,45	4,59
N =	4,81	5,0
S =	10,99	11,36.

Die Ausbeute war wesentlich geringer als bei dem Antianisaldoxim; doch verhielt sich der Körper, wenn er einmal dargestellt war, genau ebenso wie das Phenylsulfonantianisaldoxim. Er zersetzte sich ebenso rasch spontan in Anisnitril und Phenylsulfonsäure.

f) Versuch Phenylsulfonbenzsynaldoxim darzustellen.

Der Versuch mit Benzsynaldoxim und Phenylsulfochlorid Phenylsulfonbenzsynaldoxim darzustellen, misslang vollständig, obwohl der Versuch unter starker Abkühlung und in grosser Verdünnung ausgeführt wurde. Jedesmal trat eine heftige Reaktion ein, grosse Wärmeentwicklung und Nitrilbildung. In seltenen Fällen erfolgte die Ausscheidung eines festen, weissen Körpers.

In demselben konnte nach dem Zusammenschmelzen mit Natriummetall und durch Zusatz von Nitroprussidnatrium zur gelösten Schmelze, Schwefel nicht nachgewiesen werden.

Der Körper war in Benzol schwer löslich und zeigte den Schmelzpunkt bei 115°.

In diesen Eigenschaften stimmte er mit dem Ausgangsmaterial, dem Benzsynaldoxim überein und war er jedenfalls dadurch aus der Lösung ausgefallen, dass ihm durch das Phenylsulfochlorid zu viel als Lösungsmittel dienendes Alkali entzogen wurde.

Zur genaueren Identifizirung wurde eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode ausgeführt. Dieselbe war durch die geringe Löslichkeit des Benzsynaldoxims in Benzol sehr erschwert und konnten höchstens zwei Versuche in einem Lösungsmittel ausgeführt werden.

Die Bestimmung ergab:

Molekulargewichtsbestimmung

in Benzol		Gefriermethode		
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erniedr.	beob.	ber.
15,0 gr	0,0256	0,075	113	120.
„	0,04	0,11	121	

Ein Controllversuch mit reinem Benzsynaldoxim ergab:

Molekulargewichtsbestimmung.

in Benzol		Gefriermethode		
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erniedr.	beob.	ber.
15,2 gr	0,0424	0,11	126	120.

Verhalten gegen Natriumalkoholat.

Eine Lösung von 0,1 Phenylsulfonbenzantialdoxim in 10 ccm Alkohol wurde mit etwas mehr als der theoretischen Menge Natriumalkoholat versetzt. Nach ungefähr zweistündigem Stehen wurde mit etwas Wasser verdünnt und bis zur Sättigung ein mässiger Strom Kohlensäure eingeleitet. Hierauf wurde mit viel Wasser verdünnt und in einem Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben einige Tropfen Benzonitril, die mit Hydroxylamin und Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung in Benzenylamidoxim vom Schmelzpunkte 79° übergeführt wurden.

Behandelte man in derselben Weise die Phenylsulfonderivate des Anisantialdoxims und des Anissynaldoxims, so wurde aus dem Aether Anisnitril erhalten, was an dem Geruche und dem Schmelzpunkte 57° leicht zu erkennen war.

Phenylsulfonacetophenonoxim und -benzophenonoxim wurden auf diese Weise zu Acetanilid bezw. Benzanilid umgelagert.

Verhalten gegen Salzsäure in ätherischer Lösung.

Löste man etwa 0,2 Phenylsulfonanisantialdoxim in etwa 25 ccm wasserfreiem Aether und leitete in die Lösung bis zur Sättigung trockene, gasförmige Salzsäure, liess einen

Tag bei Seite stehen, so erhielt man, nachdem Aether und Salzsäure abgedampft waren, das Nitril als Rückstand.

Dasselbe war der Fall bei den Phenylsulfonderivaten des Benzantialdoxims und des Anissynaldoxims.

Acetophenon- und Benzophenonoxim lieferten die entsprechenden Chlorhydrate, aus denen durch Behandlung mit Natriumcarbonatlösung die Oxime wieder erhalten wurden.

Um auf direktem Wege aus Acetanilid und Phenylsulfochlorid unter Abspaltung von Salzsäure Phenylsulfonacetophenonoxim zu bilden, wurden etwa 2 gr Acetanilid mit 15—20 Tropfen Phenylsulfochlorid in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs flüssige Masse fester geworden war. Alsdann wurde der Inhalt des Kolbens mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Körper, der aus Aceton umkrystallisiert den Schmelzpunkt 234° hatte.

Daraus geht hervor, dass er keinesfalls identisch mit dem oben beschriebenen Phenylsulfonacetophenonoxim (Sm.-P. 68°) war.

Unter Abscheidung eines roten Oeles zersetzte er sich ziemlich rasch.

Mit der zuerst dargestellten Substanzmenge wurde nachfolgende Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt:

Molekulargewichtsbestimmung.

in Eisessig		Gefriermethode		
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erniedr.	beob.	ber.
13,14 gr	0,1331	0,14	282	275

Das Molekulargewicht 275 ist für die Formel:

$$CH_3C_6H_5CNOSO_2C_6H_5$$

berechnet.

Von einer genaueren Untersuchung musste abgesehen werden, da es nicht gelang, den Körper wieder zu bekommen, obwohl der Versuch in verschiedenen Mischungsver-

hältnissen und auf dem Wasserbade sowohl, als auch bei höherer Temperatur wiederholt wurde.

Gelang es früher nur ein einziges Mal in das Acetanilid die Phenylsulfongruppe einzuführen, so wurde jetzt versucht, in das Anilinphenylsulfon die Acetylgruppe einzuführen.

Zu diesem Zwecke wurde 1 gr Anilinphenylsulfon mit einem bedeutenden Ueberschusse von Acetylchlorid eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, darauf die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gebracht, in dem Natriumkarbonatlösung mit Aether überschichtet war. Nachdem die Säure vollständig neutralisiert war, wurde der Aether der freiwilligen Verdunstung überlassen. Zurückblieb das unveränderte Anilinphenylsulfon.

Auch als 1 gr Anilinphenylsulfon mit einem bedeutenden Ueberschusse von Acetylchlorid vier Stunden lang in einem Einschlussrohre im Wasserbade erhitzt worden, war eine Reaktion nicht eingetreten. Das Anilinphenylsulfon blieb unverändert.

In der vorliegenden Abhandlung wurden also mit Hilfe des Benzoyl- und Acetylchlorides die Benzoyl- und Acetylderivate des Aceto- und Benzo-phenonoxims dargestellt und dieselben als wohlkrystallisierende, haltbare Verbindungen erhalten.

Aus diesen Derivaten wurden mit Natriumalkoholat die ursprünglichen Oxime wiedergewonnen. Bei der Behandlung mit Salzsäure in ätherischer Lösung bildeten sich die Chlorhydrate, aus denen mit Natriumkarbonatlösung die ursprünglichen Oxime zurückgebildet wurden.

Wesentlich anders verhielten sich die Phenylsulfonderivate des Aceto- und Benzophenonoxims, die ebenfalls als wohlkrystallisierte Verbindungen erhalten wurden, deren Beständigkeit aber relativ gering war. Denn schon nach sehr kurzer Zeit zerfielen sie spontan in Anilid und Phenylsulfonsäure.

Der rasche Zerfall der Phenylsulfonderivate ist jedenfalls eine Erscheinung, die als die Folge katalytischer Wirkungen zu erklären sein wird.

Mit Natriumalkoholat erfolgte nicht die Abspaltung des Oxims, sondern eine Umlagerung in das entsprechende Anilid.

Mit Salzsäure wurde analog obigen Derivaten Chlorhydrat gebildet, aus dem mit Sodalösung das ursprüngliche Oxim wieder erhalten werden konnte.

Die Phenylsulfonderivate der Aldoxime sind ebenso unbeständig wie diejenigen der Ketoxime. Sie zerfallen sämtlich mehr oder minder leicht in Nitril und Säure. Mit Natriumalkoholat und mit Salzsäure wurde Nitril abgespalten.

Aus Benzoylbenzaldoxim wurde mit Natriumalkoholat das Oxim erhalten.

In der Beständigkeit der Phenylsulfon Syn- und Antialdoxime konnte ein grosser Unterschied nicht gefunden werden, dagegen wurde bei der Darstellung der Phenylsulfonantialdoxime eine bei weitem grössere Ausbeute erzielt als bei den Synaldoximen. Mit Benzsynaldoxim gelang es überhaupt nicht, ein Derivat zu erhalten.

Infolge der grossen Unbeständigkeit der Phenylsulfonverbindungen gelang es auch nur ein einzigesmal in das Acetanilid das Radical $C_6H_5SO_2$ direkt einzuführen.

Die wesentlichen Ergebnisse sind kurz folgende:

1) Die Benzoylderivate der Ketoxime werden durch Natriumalkoholat verseift. In ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelt, bilden sie Chlorhydrate, aus denen mit Sodalösung die ursprünglichen Oxime zurückgebildet werden.

2) Die Acetylderivate der Ketoxime verhalten sich analog.

3) Die Phenylsulfonderivate der Ketoxime zerfallen spontan in Anilid und Phenylsulfonsäure. Bei der Spaltung mit Natriumalkoholat wird Anilid gebildet. In ätherischer

Lösung entsteht mit Salzsäure Chlorhydrat, aus dem mit Sodalösung das Oxim wieder erhalten wird.

4) Die Phenylsulfonderivate der Aldoxime zerfallen spontan in Nitril und Säure. Mit Natriumalkoholat und in ätherischer Lösung mit Salzsäure bilden sie gleichfalls Nitril.

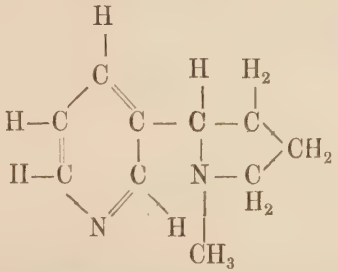
5) Bei der Darstellung der Phenylsulfonsynaldoxime wurde eine weit grössere Nitrilbildung beobachtet als bei den Antialdoximen.

Uebersicht.

	Sm.-P.	zerfällt freiwillig in:	bildet mit C_2H_5ONa:	bildet mit HCl in Aether-Lösung:	aus dem Chlorhydrat mit Na_2CO_3 abgeschieden:
Benzoylbenzophenonoxim	101	—	Oxim	Chlorhydrat	Oxim
Benzoylacetophenonoxim	95	—	„	„	„
Benzoylbenzantialdoxim	99	—	„	Nitril	—
Acetylbenzophenonoxim	69—70	—	„	Chlorhydrat	Oxim
Acetylacetophenonoxim	55	—	„	„	„
Phenylsulfonanisantialdoxim	102	Nitril	Nitril	Nitril	—
Phenylsulfonbenzantialdoxim	62	„	„	„	—
Phenylsulfonacetophenonoxim	68	Anilid	Anilid	Chlorhydrat	Oxim
Phenylsulfonbenzophenonoxim	89	„	„	„	„
Phenylsulfonanissynaldoxim	126	Nitril	Nitril	Nitril	—

An dieser Stelle mögen noch einige Versuche Platz finden, die ausgeführt wurden in der Absicht, Nicotin, Glycerin und Traubenzucker durch Verbindung mit Säureradicalen in feste Verbindungen überzuführen, um sie so einer quantitativen Bestimmung besser zugänglich machen zu können.

Durch Einwirkung von Brom auf Nicotin gelang es Pinner[1]) eine Base darzustellen, aus der er durch Reduction mit Zinkstaub Methylamin, Malonsäure und Nicotinsäure erhalten hat. Daraus hat Pinner geschlossen, dass Nicotin ein Pyridinderivat ist, dass in dem Nicotin ein an eine Methylgruppe gebundener Stickstoff sich befindet und dass endlich noch die Gruppe —C—C—C— vorhanden sein muss. Darnach ist die Konstitutionsformel folgende:



Mit diesem Beweis für die Konstitution des Nicotins ist gleichzeitig dargethan, dass Nicotin kein Wasserstoffatom besitzt, das leicht durch ein Säureradical ersetzbar wäre. Darum wurde es zunächst nach Liebrecht[2]) in alkoholischer Lösung mit Natrium reduciert und dadurch die Base $C_{10}H_{20}N_2$ erhalten, von der bekannt ist, dass sie zwei Nitrosogruppen aufzunehmen vermag.

Diese Base $C_{10}H_{20}N_2$ wurde alsdann nach der Methode von Schotten und Baumann in alkalischer Lösung mit Phenylsulfochlorid geschüttelt. Es schied sich ein fester Körper aus vom Schmelzpunkte 131°. Mit Aether ausgewaschen, bis der Geruch nach dem Sulfochlorid verschwunden war, wurde er aus Eisessig umkrystallisiert und hatte er dann den Schmelzpunkt bei 135°. Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol, Toluol, schwer löslich in Aether; mit Wasser zersetzt er sich.

Beim Einleiten von Salzsäure in den in Benzol gelösten Körper hat sich ein Chlorhydrat nicht gebildet.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVI. 292.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX, 2590.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Eisessig nach der Siedemethode und in Benzol nach der Gefriermethode versucht. Die Versuche führten aber zu keinem Resultate, da sich die Substanz nie wieder vollkommen löste.

Die Analyse ergab:

0,1139 Substanz verbrannten zu 0,072 Wasser und 0,2563 Kohlensäure.

0,0936 Substanz gaben 5,4 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 741 mm Druck.

Gefunden:

C = 61,37 %.
H = 7,02
N = 6,41.

Von einer weiteren Untersuchung wurde abgesehen, da die Schwierigkeiten vorerst zu gross erschienen und Pinner zur Zeit mit dem Studium der Base $C_{10}H_{20}N_2$ beschäftigt ist.

Weiter wurde versucht, Phtalylchlorid in alkalischer Lösung auf Glycerin einwirken zu lassen.

Glycerin wurde in alkalischer Lösung mit etwas Phtalylchlorid geschüttelt. Nach kurzer Zeit erwärmte sich die Flüssigkeit und es schied sich ein weisser fester Körper aus, der sich in allen versuchten Lösungsmitteln schwer löste.

Aus Benzol krystallisierte er in farblosen Nadeln.

Auf Platinblech erhitzt, verbrannte er vollständig, ohne vorher zu schmelzen.

Beim Erwärmen mit 10prozentiger Natronlauge zersetzte er sich. Gelinde erwärmt, sublimierte er. Das Sublimat schmolz bei 130°.

Die Molekulargewichtsbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da es an einem geeigneten Lösungsmittel fehlte.

Die Analyse ergab:

I. 0,1491 Substanz gaben 0,0602 Wasser und 0,3224 Kohlensäure. II. 0,264 Substanz gaben 0,107 Wasser und 0,5713 Kohlensäure und wurden, falls sich ein Molekül Glycerin mit einem Molekül Phtalsäure verbunden hätten, die

Formel $CH_2OHCOHCH_2O(CO)_2C_6H_4$ aufgestellt und dafür berechnet:

	berechnet	gefunden I	gefunden II
C =	59,46	58,98	59,02
H =	4,5	4,48	4,5.

Obwohl bei jedem wiederholten Versuche gleiche Mengen Substanz genommen wurden, so bildete sich nicht immer derselbe Körper, sondern in den meisten Fällen schied sich eine weisse, plastische Masse aus, die sauer reagierte und durch wiederholtes Verreiben auf Thon mit Salzsäure und Aether nur vorübergehend fest zu bringen war.

Bei dem Zusammenschütteln von Phtalylchlorid mit einer alkalischen Traubenzuckerlösung trat keine Reaktion mit dem Traubenzucker ein.

Beim Arbeiten mit Phtalylchlorid kann leicht eine Täuschung unterlaufen, da sich zuweilen, wenn der Versuch in kleinen Portionen ausgeführt wird und die Flüssigkeit sich nicht zu sehr erwärmt, Phtalsäureanhydrid ausscheidet.

Bei obigem Versuche schied sich wiederholt Anhydrid aus, was durch den Schmelzpunkt 128° und die Analyse bewiesen ward.

Molekulargewichtsbestimmung

in Aceton			Siedemethode	
angew. Lösgsm.	angew. Subst.	Erhöhung	beob.	ber.
24,86 gr	0,38945	0,155	170	148.

Die Analyse ergab:

0,1242 Substanz gaben 0,334 Wasser und 0,2915 Kohlensäure.

Für $C_6H_4C_2O_3$

	berechnet	gefunden
C =	64,79	64,0
H =	2,7	2,9

Es ist dies gewiss eine merkwürdige Erscheinung, dass bei Gegenwart von so vielem und so starkem Alkali die Ausscheidung eines Säureanhydrids erfolgen konnte.

Naheliegende Versuche, Phtalylchlorid auf Basen (Aldoxime und Ketoxime) einwirken zu lassen, wurden nicht vorgenommen, da dieselben inzwischen von anderer Seite ausgeführt worden waren.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Beckmann, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die gütige Beratung und Leitung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 11. September 1866 wurde ich als der Sohn des kgl. Oberamtsrichters Karl Kieffer zu Frankenthal (Pfalz) geboren.

Die elementare Vorbildung erhielt ich in der Volksschule zu Frankenthal.

Im Schuljahr 1876/77 trat ich daselbst in die Lateinschule ein; nach deren Absolvierung besuchte ich das Gymnasium zu Neustadt a. d. Haardt, das ich nach Erlangung der Berechtigung zum Einjährig-Freiwilligen-Dienst verliess, um mich dem Apothekerstande zu widmen.

Die Lehrzeit verbrachte ich in der Einhorn-Apotheke zu Frankenthal und bestand am 23. Juni 1887 die Apothekergehilfenprüfung.

Während der dreijährigen Konditionszeit konditionierte ich in Worms, Memmingen, Plauen i. Vogtl. und Frankfurt a. M.

Mit dem Wintersemester 1890/91 bezog ich die Universität München und bestand am 9. Juni 1892 die pharmazeutische Approbationsprüfung.

Im Wintersemester 1892/93 siedelte ich an die Universität Erlangen über und bestand am 2. Mai 1894 die Promotionsprüfung.

Erlangen, 3. Mai 1894.

Karl Kieffer.